



## H[2]/CO[2] fermentation for carbon dioxide removal from biogas

著者	Ako Olga Yolande Ake
内容記述	Thesis (Ph. D. in Biotechnology)--University of Tsukuba, (A), no. 4714, 2008.3.25 On t.p. "[2]" is subscript Includes bibliographical references (leaves 94-108)
year	2008
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2241/102397">http://hdl.handle.net/2241/102397</a>

氏 名 (国籍)	オルガ ヨランダ アケ アコ (コートジボワール)		
学 位 の 種 類	博 士 (生物工学)		
学 位 記 番 号	博 甲 第 4714 号		
学位授与年月日	平成 20 年 3 月 25 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
審 査 研 究 科	生命環境科学研究科		
学 位 論 文 題 目	<b>H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Fermentation for Carbon Dioxide Removal from Biogas</b> (H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> 発酵を用いたバイオガスからの二酸化炭素除去)		
主 査	筑波大学教授	農学博士	佐 竹 隆 顕
副 査	筑波大学教授	農学博士	杉 浦 則 夫
副 査	筑波大学准教授	博士 (農学)	北 村 豊
副 査	筑波大学准教授	博士 (農学)	青 柳 秀 紀

## 論 文 の 内 容 の 要 旨

家畜糞尿、食品加工残渣、下水汚泥といった有機廃棄物の嫌気性消化で得られるバイオガスは約 60% のメタンを含有し、その熱量は 21.5MJ/m<sup>3</sup> にも達することから、化石燃料を代替できるクリーンエネルギーとしての生産・利用が期待されてきた。しかし、バイオガス中には燃焼されない二酸化炭素も約 30% 含まれているため、都市ガスやプロパンガスに比べてその利用範囲は限られている。またバイオガス燃焼利用の際には、二酸化炭素が温室効果ガスとして大気中に放出される欠点なども指摘されている。

これに対してバイオガス中の二酸化炭素を H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 発酵により生物的にメタン変換できれば、バイオガスの見かけ熱量を持続的かつ低コストに増加させることが可能となり、同時にバイオガス燃焼時における温室効果ガス発生の問題も解決できる。これを実用化するには、H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 発酵における微生物増殖やメタン生成能力を明らかにして、バイオガスからの二酸化炭素除去プロセスとしての特性を明らかにする必要がある。しかし H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 発酵の連続操作系について、希釈率、発酵温度、攪拌時間といった操作条件とプロセス特性の関係を詳細に解析した事例は見当たらない。

そこではじめに H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 発酵の微生物群を得ることを目的として、下水処理場から採取した中温性の嫌気性消化汚泥を完全混合型リアクタに投入し、無機栄養塩と微量金属を添加した合成廃水および単一制限基質として容積比 80 : 20 で混合した H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ガスを長期にわたって嫌気的に供給した。その結果、リアクタから酢酸資化性微生物群は消失し、供試した消化汚泥から水素資化性微生物群のみを優占種とする H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 発酵汚泥を得ることができた。

続いて、培養により得られた H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 発酵汚泥を種汚泥とするケモスタット型ベンチスケールリアクタを構築し、合成廃水を 4 段階の異なる希釈率で投入しながら、H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 混合ガスを単一制限基質として 12L/d で供給した。各希釈率において反応系はそれぞれ定常状態に達し、操作希釈率 0.1/d で最大のメタン生産性 0.41LCH<sub>4</sub>/gVSS・d を得た。また H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 発酵微生物群の増殖収率 Y<sub>CH<sub>4</sub></sub> は 1mmol の消費 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> あたり 11.7g - VSS であった。ケモスタット型リアクタの物質収支に Monod の増殖モデルを適用した結果、反応系の最大比増殖速度 μ<sub>max</sub> と基質飽和定数 K<sub>S</sub> は、それぞれ 0.15/d、0.82g/L であることが示された。これら得られた反

応速度定数を物質収支に基づくシミュレーションモデルに代入して、操作希釈率と微生物濃度およびメタン生産性との関係を求めた。その結果、微生物群のウォッシュアウトが 0.14/d の操作希釈率で引き起こされることが示された。

次に、実験で得られた最適な操作希釈率 0.1/d に固定した 4 つのケモスタット型ベンチスケールリアクタを操作して、プロセス設計のパラメータとなる攪拌時間 (60, 45, 30, 15min/h) と発酵温度 (37℃, 20℃) を変化させた連続培養を行った。定常状態の確立した反応系において、60min/h の攪拌時間で  $H_2/CO_2$  基質の発酵液中への最大の溶解速度が得られた。一方、最も高いメタン変換率の得られた攪拌時間は 45min/h であり、連続攪拌は培養において微生物細胞に損傷を与えることが示唆された。メタン変換率には温度依存性があり、それぞれ夏季を想定した発酵温度 37℃の実験区で 80.8%, 冬季を設定した発酵温度 20℃の実験区で 39.8%であった。さらにプロセスに経済性を与えると考えられる発行副生物ビタミン B12 は、45min/h の攪拌時間において、発酵温度 37℃で 3mg/L, 20℃で 0.61mg/L がそれぞれ発酵液中に生産されることが示された。

以上の結果を、茨城県筑西市の下水処理場を例としたバイオガスプラントにおける二酸化炭素除去の導入に適用したところ、二酸化炭素排出量は、37℃の反応系利用においては  $153.6Nm^3/d$  から  $29.5Nm^3/d$  へ、また 20℃の反応系利用においては、 $173.9Nm^3/d$  から  $111.6Nm^3/d$  へと削減できる可能性が示された。またバイオガスにおけるメタン生成については、37℃の反応系においては  $268.7Nm^3/d$  から  $392.8Nm^3/d$  へ、20℃の反応系においては  $279Nm^3/d$  から  $341Nm^3/d$  へ、それぞれ増加することが示された。さらにビタミン B12 の生成は 37℃の反応系で  $32.7g/m^3$ , 20℃の反応系において  $8g/m^3$  の生成が、それぞれ見込まれることがわかった。

以上の結果から  $H_2/CO_2$  発酵は、ビタミン B12 副生機能を併せ持つ二酸化炭素の除去・メタンの生成プロセスとして、バイオガスプラントへの導入可能性の高いことが示された。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

有機廃棄物からのバイオガスの生産・利用は、エネルギー資源の節約や地球温暖化の防止に寄与する持続的技術として多大な注目を集めている。一方、バイオガスにはメタンの他に二酸化炭素が多く含まれているため、その利用上の制約や燃焼時の二酸化炭素排出などが問題とされてきた。本論文は水素資化性メタン菌群を馴養した  $H_2/CO_2$  発酵のケモスタット型ベンチスケールリアクタを構築し、その定常状態における処理特性を実験的かつ反応工学的に解析することによって、効率的なプロセス制御のための操作条件を策定するとともに、 $H_2/CO_2$  発酵によるバイオガスからの二酸化炭素除去プロセスとしての可能性をとりまとめたものである。

本研究で構築された  $H_2/CO_2$  発酵のケモスタット型ベンチスケールリアクタにおいて、合成廃水と  $H_2/CO_2$  混合ガスの供給のみにより、定常状態におけるプロセス特性を得た。また Monod モデルによる反応速度論的評価により、 $H_2/CO_2$  発酵における操作希釈率と微生物濃度およびメタン生成との関係を求めた。さらに攪拌時間と発酵温度をパラメータとする連続反応系をビタミン B12 の副生を行いながら確立するとともに、バイオガスプラントへの導入を前提としたシミュレーションを行い、バイオガスプラントにおける二酸化炭素削減、メタン増加、副生物生産などの可能性を示唆した。これらの結果は、バイオガス中の二酸化炭素の生物学的除去技術の開発やその設計・操作条件の策定等において、新たな知見を提供する有用かつ貴重な研究成果であると判断される。

よって、著者は博士（生物工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。